ÜBER DIPHENYLOXYPROPIOPHENON UND ÜBER KRISTALLINISCH-FLÜSSIGE NITROVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

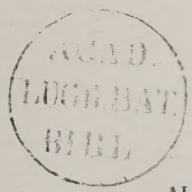
DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG



VORGELEGT VON

OTTO MEYE

DIPLOM-INGENIEUR

AUS **MÖTZLICH** b. HALLE a. S.

HALLE a. S.

HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.

1908.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Volhard.**

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg-Rat Prof. Dr. Volhard auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt. Auch an dieser Stelle spreche ich Herrn Prof. Dr. Vorländer für seine liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Die vorliegende Dissertation besteht aus zwei Teilen. Der erste behandelt das bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Malonester entstehende Diphenyloxypropiophenon, im zweiten werden kristallinisch-flüssige Nitroverbindungen beschrieben.

I. Über Diphenyloxypropiophenon.

A. Theoretischer Teil.

Vorländer und Siebert brachten überschüssiges Phenylmagnesiumbromid mit Malonsäureäthylester zur Reaktion in der Erwartung einer neuen Synthese des Tetraphenylallens,[1]) welches sie bei der Trockendestillation des diphenylessigsauren Bariums entdeckt hatten. Sie erhofften als erstes Einwirkungsprodukt von vier Molekülen Phenylmagnesiumbromid auf ein Molekül Malonester einen ditertiären Alkohol:

$$\begin{array}{c} C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ +2\,C_6H_5MgBr \quad | \quad +2\,C_6H_5MgBr \\ \downarrow \\ (C_6H_5)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \cdot (C_6H_5)_2, \\ \quad | \qquad\qquad | \\ \quad OH \qquad\quad OH \end{array}$$

der beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoff führen sollte.

Die Reaktion nahm jedoch nicht den erwarteten Verlauf. Sie erhielten vielmehr eine aus Alkohol gut kristallisierende,

1) B. 39, 1024—1035.

bei 119° schmelzende Verbindung, welche mit Essigsäureanhydrid kein Allenderivat ergab.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer unternahm ich die weitere Untersuchung jenes Körpers; ich habe gefunden, dass er Zusammensetzung und Eigenschaften eines Diphenyloxypropiophenons hat, und aus drei Molekülen Phenylmagnesiumbromid und einem Molekül Malonester entsteht:

$$\begin{array}{c} C_2H_5OOC-CH_2-COOC_2H_5 \\ +2\,C_6H_5MgBr \quad | \quad +1\,C_6H_5MgBr \\ (C_6H_5)_2\cdot C-CH_2-C\cdot C_6H_5 \\ \quad | \qquad\qquad \| \\ \quad OH \qquad\quad O \end{array}$$

Es gelang nicht, das Oxypropiophenon weiter mit Phenylmagnesiumbromid zu verbinden.

Beim Behandeln mit Kalilauge zerfällt das Oxypropiophenon in Benzophenon und Acetophenon:

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2\cdot C-CH_2-C\cdot C_6H_5 = \\ \quad | \qquad\quad \| \\ \quad OH \qquad O \\ (C_6H_5)_2\cdot CO + CH_3\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Wässrige Salzsäure, Bromwasserstoffeisessig, Acetylchlorid, trockenes Salzsäuregas in Eisessig- und Alkohollösung verursachten Wasseraustritt unter Bildung von Phenylbenzalacetophenon:

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2\cdot C-CH_2-C\cdot C_6H_5 = \\ \quad | \qquad\quad \| \\ \quad OH \qquad O \\ (C_6H_5)_2\cdot C=CH-C\cdot C_6H_5 + H_2O \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad O \end{array}$$

Die Konstitution des letzteren ist durch Anlagerung von Benzol an Benzalacetophenon und durch Oxydation zu Benzophenon ermittelt worden.

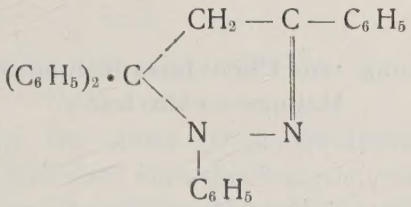
Der Ketoncharakter des Diphenyloxypropiophenons sollte durch Überführung desselben in das Oxim festgestellt

werden. Wie jedoch bereits erwähnt, spaltet sich in alkalischer Lösung der Körper zu Benzophenon und Acetophenon, und so wurde nicht das Oxim des Diphenyloxypropiophenons, wohl aber dasjenige des Benzophenons erhalten.

Semicarbazid in essigsaurer Lösung war ohne Wirkung auf Diphenyloxypropiophenon.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht nicht das Phenylhydrazinderivat des Diphenyloxypropiophenons, sondern dasjenige des Phenylbenzalacetophenons. Es wird also unter Wasseraustritt Phenylbenzalacetophenon gebildet, welches dann mit dem Phenylhydrazin reagiert.

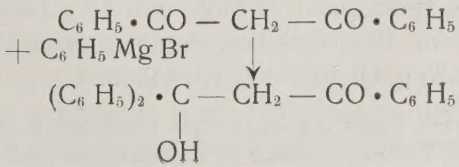
Das Produkt gibt die Knorrsche Pyrazolinreaktion und hat wahrscheinlich folgende Konstitution:



Es ist nicht gelungen, das Hydroxyl als solches nachzuweisen. Acetylchlorid bewirkt nicht Substitution des Wasserstoffs, sondern Wasserabspaltung.

Analoge Versuche über Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Malonsäuremethylester ergaben ebenfalls Diphenyloxypropiophenon, welches in diesem Falle besonders auf Abwesenheit von $COO\,CH_3$ durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure geprüft wurde.

Nach Vorländer und Sassetti entsteht Diphenyloxypropiophenon ferner bei der Kondensation von Dibenzoylmethan mit Phenylmagnesiumbromid.



Ich habe die Verbindungen verschiedener Herkunft miteinander verglichen und identisch gefunden. Die Konstitution des Diphenyloxypropiophenons ist demnach sowohl durch Reaktionen und Spaltungen, als auch durch die Synthese sicher festgestellt.

B. Praktischer Teil.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Malonsäureäthylester.

Ein Molekül Malonester wurde mit einem bis acht Molekülen Phenylmagnesiumbromid behandelt, da es anfangs fraglich war, wieviel Moleküle miteinander reagieren.

Man fügt zu dem in ätherischer Lösung befindlichen Phenylmagnesiumbromid[1]) die berechnete Menge Malonsäureäthylester in ätherischer Lösung portionsweise unter Eiskühlung hinzu. Der Äther war nach Ullmann[2]) gereinigt und getrocknet. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde ca. fünf Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, dann das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung bis zur neutralen Reaktion mit Wasser durchgeschüttelt und der Äther weggedunstet.

Die einzelnen Ansätze ergaben folgende Ergebnisse:

1. 12,56 g Brombenzol (4 Mol.) und 3,2 g Ester (1 Mol.), gelöst in 10 ccm Äther, ergaben einen Rückstand von 2,25 g Öl und 1 g Kristallen.

1) Gattermann, Praxis des organischen Chemikers S. 302.
2) Ullmann, Travaux pratiques de Chimie organique S. 125.

2. 9,42 g Brombenzol (3 Mol.) und 3,2 g Ester (1 Mol.) ergaben einen Rückstand von 3,16 g Öl, welches eine geringe Menge von Kristallen enthielt.
3. 6,28 g Brombenzol (2 Mol.) und 3,2 g Ester (1 Mol.) ergaben einen Rückstand von 2,4 g Öl.
4. 3,14 g Brombenzol (1 Mol) und 3,2 g Ester (1 Mol.) ergaben einen Rückstand von 2,07 g Öl.
5. 25,12 g Brombenzol (8 Mol) und 3,2 g Ester (1 Mol.) ergaben einen Rückstand von 5,75 g Öl und 1,5 g Kristallen.

Die Versuche zeigen, dass die beste Ausbeute erzielt wird bei Anwendung eines grösseren Überschusses an Brombenzol.

Eine grössere Menge des Körpers wurde dargestellt unter Anwendung von einem Molekül des Esters auf vier Moleküle Brombenzol.

Aus 20 g Ester und 78,4 g Brombenzol erhielt ich einen festen Rückstand von 14,9 g.

Die aus den einzelnen Ansätzen erhaltenen festen Produkte wurden auf Ton abgepresst und durch dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Sie waren in Bezug auf Kristallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse identisch.

Die Verbindung bildet weisse prismatische Kristalle, schmilzt unzersetzt bei 118 – 119°, ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, mittelschwer in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, bildet sie eine rötlich-gelbe Lösung.

Analyse:

I. 0,1332 g Substanz gaben 0,4050 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.
II. 0,1004 g Substanz gaben 0,3099 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
III. 0,1237 g Substanz gaben 0,3798 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.
IV. 0,1112 g Substanz gaben 0,3402 g CO_2 und 0,058 g H_2O.

Gefunden: I. C = 82,92%; H = 6,29%.
II. C = 84,11%; H = 6,17%.
III. C = 83,74%; H = 6,28%.
IV. C = 83,44%; H = 5,85%.
Berechnet für: $C_{21}H_{18}O_2$: C = 83,44%; H = 5,96%.

Spaltung des Diphenyloxypropiophenons mit 20%iger Kalilauge.

Man kocht 1 g Diphenyloxypropiophenon mit 10 ccm 20%iger Kalilauge ca. 8 Stunden am Rückflusskühler.

Es bildet sich ein gelbes Öl, das man mit Äther auszieht. Das Öl, welches intensiv nach Acetophenon roch und auf ein Gemisch von Acetophenon und Benzophenon deutete, wurde der fraktionierten Destillation unterworfen.

Man löst den bis 202° übergegangenen Anteil in absolutem Alkohol und setzt hierzu wässrige Lösungen von 0,81 g Semicarbazidhydrochlorid und 1,08 g Natriumacetat. Das Acetophenonsemicarbazon schmolz bei 194—196°.[1])

Zur weiteren Identifizierung des Acetophenons wurde das erhaltene Semicarbazon in das Bismethylphenylazimethylen übergeführt.

Man erhitzt ca. 1 Stunde auf 240° und zieht die erkaltete Schmelze mit Alkohol aus. Beim Verdunsten desselben schied sich das Azin des Acetophenons in gelben Kristallblättchen aus.

Schmelzpunkt 120—121°.[2])

Der bis 202° nicht übergegangene Anteil erstarrte nach einiger Zeit und zeigte den Schmelzpunkt des Benzophenons. Man löst denselben in Alkohol und versetzt mit wässrigen Lösungen von 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,4 g Ätzkali und kocht ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade. Aus dem durch Wasser verdünnten Reaktionsgemisch wurde das Benzophenonoxim durch Schwefelsäure ausgefüllt und

1) A. 308, 124.
2) B. 34, 4301.

durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 142°.[1])

Zur weiteren Identifizierung des Benzophenons unterwirft man sein Oxim der Beckmannschen Umlagerung durch Behandeln mit Phosphortrichlorid. Der Schmelzpunkt wurde zu 163° ermittelt in Übereinstimmung mit demjenigen des Benzanilides.[2])

Das Diphenyloxypropiophenon wird also bei der Behandlung mit Kalilauge in Acetophenon und Benzophenon gespalten.

Einwirkung
von Salzsäure auf Diphenyloxypropiophenon.

1 g Oxypropiophenon wurde mit 10 ccm Salzsäure (1 : 1) ca. 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man schüttelt das erhaltene gelbe Öl mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und verdunstet den Äther. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches bald zum Teil zu Kristallen erstarrte, während Öltropfen zwischen den Kristallen unerstarrt blieben. Es zeigten sich in allen Fällen, in denen Phenylbenzalacetophenon entstand, diese nicht leicht erstarrenden Öltropfen.

Die Verbindung bildet nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol gelbe Prismen und schmilzt bei 88—89°. Die Farbe, Kristallform, Löslichkeitsverhältnisse deuten darauf, dass das Reaktionsprodukt Phenylbenzalacetophenon ist.

Analyse:

0,0972 g Substanz gaben 0,317 g CO_2 und 0,0409 g H_2O.

Gefunden: 88,9% C; 5,7 % H.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O$: 88,7% C; 5,69% H.

Darstellung von Phenylbenzalacetophenonbromid.[3])

Man bringt zu der Lösung von 0,87 g Phenylbenzalacetophenon in Chloroform 0,24 g Brom in 5 ccm Chloroform.

1) und 2) Gattermann, Praxis des organischen Chemikers S. 276.
3) Dissertation: Osterburg.

Das Produkt der Bromierung zeigte die in Osterburgs Dissertation angeführten Eigenschaften. Der Schmelzpunkt allerdings, der daselbst zu 156° verzeichnet steht, wurde zu 163—164° nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol ermittellt. Bei 155° trat Sinterung ein.

Zur weiteren Identifizierung des Phenylbenzalacetophenons wurde dasselbe nach Kohler dargestellt und mit ihm Bromierung vorgenommen. Die resultierenden weissen Prismen zeigten mit obigem Produkt völlige Übereinstimmung.

Ferner wurde das von Osterburg dargestellte Präparat zum Vergleiche herangezogen. Dasselbe war gebräunt, schmolz bei 121° und zeigte nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol völlige Identität mit den anderen Produkten. Schmelzpunkt 163—164°.

Ausserdem wurden Proben dieser Produkte auf dem Objektträger nebeneinander gebracht und erhitzt. Es fand völliges Ineinanderlaufen statt und eine homogene Flüssigkeit entstand.

Auch die Zersetzung der Präparate, vor allem das Sinken des Schmelzpunktes bei längerem Liegen an der Luft, wurde beobachtet und auch darin Übereinstimmung gefunden.

Darstellung von Phenylbenzalacetophenonoxim.[1])

Man lässt nach Vorländer und Osterburg ½ g Phenylbenzalacetophenon und 0,2 g salzsaures Hydroxylamin aufeinander einwirken. Das erhaltene Oxim zeigte die in der Dissertation angeführten Eigenschaften.

Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung von Diphenyloxypropiophenon.

Man leitet in die kochende Lösung von 1 g Diphenyloxypropiophenon in 40 ccm Alkohol unter Ausschluss von Feuchtigkeit getrocknetes Salzsäuregas ein. Nachdem die

1) Dissertation, Osterburg.

Lösung mit Salzsäure gesättigt ist, wird das Einleiten von Salzsäure noch ca. 1 Stunde bei Zimmertemperatur fortgesetzt.

Das Reaktionsgemisch neutralisiert man mit Sodalösung, worauf sich ein schmutzigheller Körper ausscheidet. Man nimmt mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und dunstet den Äther weg. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches nach einiger Zeit zum Teil erstarrte, während Öltropfen zwischen dem festen Produkt unerstarrt blieben.

Der Körper zeigte den Schmelzpunkt des Phenylbenzalacetophenons und wurde durch Bromierung als solches identifiziert.

Auch bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Lösung des Oxypropiophenons in Eisessig wurde Phenylbenzalacetophenon erhalten.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diphenyloxypropiophenon.

1 g Diphenyloxypropiophenon blieb mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig in einer verschlossenen Flasche ca. 6 Wochen stehen. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein schmutziggelber Körper aus, der in der bekannten Weise weiter behandelt wird. Es resultierte auch hier Phenylbenzalacetophenon.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Diphenyloxypropiophenon.

Man kocht 1 g Diphenyloxypropiophenon mit 10 ccm Acetylchlorid ca. 10 Stunden am Rückflusskühler. Die braune Lösung giesst man in Wasser. Es fiel ein schmutziggelbes Produkt aus, welches, in der beschriebenen Weise gereinigt, als Phenylbenzalacetophenon erkannt wurde.

Diphenyloxypropiophenon und Hydroxylamin.

Man löst 1 g Diphenyloxypropiophenon in Alkohol und versetzt mit einer Lösung von 0,8 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Ätzkali in Wasser. Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade wird die Mischung durch Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert.

Der ausgeschiedene Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und sein Schmelzpunkt zu 141° demjenigen des Benzophenonoxims ermittelt. Das Oxim wurde der Beckmannschen Umlagerung unterworfen, und der Schmelzpunkt zu 162° demjenigen des Benzanilides gefunden.

Diphenyloxypropiophenon und Phenylhydrazin.

Die Lösung von 1 g (1 Mol.) Diphenyloxypropiophenon in 10 ccm Eisessig wurde mit 0,6 g ($1^1/_2$ Mol.) Phenylhydrazin in 3 ccm Eisessig ca. 8 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein schwach gelb gefärbter Körper aus, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Benzol glänzende gelbe Blättchen bildet und bei 222—223° schmilzt.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Amylalkohol, Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther.

0,144 g Substanz gaben 0,4573 g CO_2 und 0,0829 g H_2O, 0,1029 g Substanz gaben 6,26 ccm Stickgas bei 6,9° und 754 mm.

Gefunden: 86,6 % C, 6,4 % H, 7,32 % N.
Berechnet für $C_{27}H_{22}N_2$: 86,58 % C, 5,94 % H, 7,48 % N.

Übergiesst man eine Probe der Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure und bringt etwas Kaliumnitrit hinzu, so entsteht eine himmelblaue Färbung. Dieser Reaktion zu Folge ist bei der Einwirkung von Phenylhydrazin nicht das Phenylhydrazon, sondern das Pyrazolinderivat aus dem α ungesättigten Phenylbenzalacetophenon hervorgegangen.

Phenylbenzalacetophenon und Phenylhydrazin.

Man erhitzt eine Lösung von 1 g (1 Mol.) Phenylbenzalacetophenon in 10 ccm Eisessig mit einer Lösung von 0,58 g (1 1/2 Mol.) Phenylhydrazin in 3 ccm Eisessig ca. 8 Stunden auf dem kochenden Wasserbade.

Die sich ausscheidenden gelben Blättchen zeigten alle Eigenschaften des eben beschriebenen Pyrazolinderivates.

Es wurde beobachtet, dass sich hier die Kristallabscheidung viel schneller vollzog als beim Oxypropiophenon, was durch die Umwandlung desselben in das Phenylbenzalacetophenon erklärlich ist.

0,0646 g Substanz gaben 4,2 ccm Sickgas bei 7,1° und 745 mm.

Gefunden: N = 7,7 %.

Berechnet für $C_{27} H_{22} N_2$: N = 7,48 %.

Einwirkung von Phenylbenzalacetophenon auf Phenylmagnesiumbromid.

Es wurde aus 14,3 g Brombenzol, 1,8 g Magnesium und 15 g Äther Phenylmagnesiumbromid dargestellt.[1]) Mit ca. dem dritten Teil desselben übergiesst man 0,6 g Phenylbenzalacetophenon. Es tritt Erwärmung und Rosafärbung ein. Nach etwa fünfzehnstündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure zersetzt und dann ausgeäthert.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein braunes Öl, aus welchem sich nach eintägigem Stehen Kristalle abschieden. Dieselben wurden auf Ton abgepresst. Der Schmelzpunkt einer aus Alkohol umkristallisierten Probe wurde zu 138° ermittelt, dem des Tetraphenylpropylenalkohols.[2])

Der Rest des Rohproduktes wurde ca. 4 Stunden mit Eisessigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, worauf sich ein

1) Ullmann, Travaux pratiques de Chimie organique S. 125.

2) Dissertation: Osterburg.

weisser Körper ausschied. Derselbe wurde wiederholt mit Wasser gewaschen zur Entfernung anhaftender Essigsäure und dann aus Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung kristallisiert in weissen Prismen und schmilzt bei 164°, dem Schmelzpunkt des Tetraphenylallens.

Kondensation von Malonsäuremethylester mit Phenylmagnesiumbromid.

Der Verlauf der Reaktion zwischen dem Malonsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid liess darauf schliessen, dass bei der Einwirkung des letzteren auf den Malonsäuremethylester dasselbe Produkt sich bilden müsse: der Versuch bestätigte dies.

Es wurden 20 g (1 Mol.) Malonsäuremethylester und 70 g ($3\,^1/_2$ Mol.) Brombenzol in ganz analoger Weise zur Reaktion gebracht. Es resultierte ein fester Rückstand von 15 g. 20 g Malonsäureäthylester (1 Mol.) und 78,4 g Brombenzol (4 Mol.) ergaben einen Rückstand von 14,9 g.

Ferner hatten die Versuche gezeigt, dass die Ausbeuten mit zunehmender Menge des Brombenzols wachsen; es folgt also, dass der Methylester bessere Ausbeuten zu liefern imstande ist; denn im ersten Falle ergaben $3\,^1{}_2$ Moleküle Brombenzol die gleiche Ausbeute als 4 Moleküle auf dieselbe Menge Äthylester im andern Falle.

Die Identität der erhaltenen weissen Prismen mit dem Kondensationsprodukt des Äthylesters sowie die ihrer Spaltungsprodukte und Abkömmlinge wurde festgestellt. Ebenso wurde die Identität von Sassettis Körper und seiner Spaltungsprodukte mit den von mir erhaltenen Präparaten nachgewiesen.

I. 0,0935 g Substanz gaben 0,285 g CO_2 und 0,0503 H_2O.
II. 0,0879 g Substanz gaben 0,2794 g CO_2 und 0,0437 H_2O.

Gefunden: I. 83,13% C; 6,03% H.
II. 83,58% C; 5,6 % H.
Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2$: 83,44% C; 5,96% H.

Untersuchung nach Zeisel.

Um weitere Anhaltspunkte für die Konstitution der beiden Kondensationsprodukte zu erlangen, wurden dieselben der Untersuchung nach Zeisel unterworfen. Beide ergaben merkwürdigerweise einen geringen Niederschlag von Jodsilber, welcher auf Methoxy beziehentlich Äthoxy schliessen lässt.

Der Niederschlag, den 0,3156 g des aus dem Äthylester erhaltenen Diphenylpropiophenons ergaben, blieb unberücksichtigt, da er nur in gerade wahrnehmbaren Spuren auftrat.

Das Kondensationsprodukt aus dem Methylester lieferte folgende Werte:

I. 0,2785 g Substanz ergab 0,0086 g Ag J.:
entsprechend 0,02 % CH_3.

II. 0,5728 g Substanz ergab 0,003 g Ag J.:
entsprechend 0,008 % CH_3.

Da nun aber die Untersuchungen die Körper unzweideutig als Diphenyloxypropiophenon haben erkennen lassen, Äthoxy und Methoxy in ihnen nicht enthalten sein kann, so mögen die Niederschläge von Halogensilber von geringen Mengen irgend welcher Verunreinigung herrühren, welche die Analysenwerte nicht wesentlich zu beeinflussen vermochten.

II. Über kristallinisch-flüssige Nitroverbindungen.

A. Theoretischer Teil.

Bei den Untersuchungen über Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der Erscheinung kristallinisch-flüssiger Phasen hatte Vorländer gefunden, dass Kohlenstoffdoppelbindung und Carbonyl von Einfluss sind. Es war demnach vorauszusehen, dass auch die Nitrogruppe die Entstehung kristallinisch-flüssiger Modifikationen verursachen würde.

Merkwürdigerweise führten aber die Versuche, welche Hansen mit Nitroverbindungen machte, zu keinem Resultat.

Ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer versucht, die Nitrogruppe mit der Kohlenstoffdoppelbindung zu kombinieren, um so deren gemeinsame Wirkung nachzuweisen. Die Kombination der beiden Gruppen ist im p-Nitrozimmtaldehyd enthalten.

In der Tat ergaben p-Nitrocinnamyliden-plenetidin- und -anisidin kristallinisch-flüssige Phasen, während solche an den nicht nitrierten Cinnamylidenverbindungen nicht zu beobachten sind.

Nachdem die Wirkung der Nitrogruppe konstatiert war, fanden sich nun auch die kristallinisch-flüssigen Phasen bei den Kondensationsprodukten des p-Nitrobenzaldehydes, welche bisher vergebens geprüft worden waren.

Die Nitrogruppe vermag demnach mit und ohne Kohlenstoffdoppelbindung den kristallinisch-flüssigen Zu-

stand hervorzurufen. Im ersteren Falle, mit der Kohlenstoffdoppelbindung, ist die Wirkung eine stärkere, was folgende Zusammenstellung zeigt:

	p-Nitrobenzaldehyd	p-Nitrozimmtaldehyd
Anisidin	monotr. kr.-fl.	monotr. kr.-fl.
Phenetidi	monotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl.
p. Toluidin	nicht kr.-fl.	monotr. kr.-fl.
Xylidin	nicht kr.-fl.	doppelschmelz.

Ausser dem Einfluss der Nitrogruppe und der Doppelbindung sind noch folgende Beobachtungen bemerkenswert:

Die Kondensationsprodukte jener Aldehyde mit Ketonen, z.B. Acetophenon, Amidoacetophenon sind einfachschmelzend; es zeigt sich der aktivere Charakter des Alkoxyls gegenüber dem des Ketons.

Von den Kondensationsprodukten des p-Nitrozimmtaldehydes mit Anilin und Substitutionsprodukten desselben ergaben nur p-Tolnidin und Xylidin doppelschmelzende Verbindungen, dagegen erwiesen sich p-Nitrochlor- und -bromanilin unwirksam.

Der p-Nitrobenzaldehyd lieferte mit jenen Körpern nur einfachschmelzende Substanzen.

Diese Beispiele zeigen ausser dem Einfluss des Methyls gleichzeitig denjenigen der zweiten Doppelbindung.

Ferner wurde der aktivere Charakter der Säure gegenüber dem des Esters festgestellt.

Die p-Nitrobenzalamidobenzoesäure war kristallinisch-flüssig, nicht aber ihr Äthyl- und -Methylester.

Die p-Nitrocinnamylidenamidobenzoesäure, von der man infolge der weiteren Doppelbindung in erster Linie die kristallinisch-flüssige Phase hätte erwarten sollen, zersetzt sich beim Schmelzen und erstarrt nach dem Schmelzen nicht wieder; ihr Äthyl- und -Methylester war einfachschmelzend.

Die p-Cinnamylidenamidobenzoesäure blieb nach dem Schmelzen ebenfalls unerstarrt; dagegen erwies sich die Benzalamidobenzoesäure als kristallinisch-flüssig.

Das letztere Beispiel zeigt den intensiven Einfluss des Säurecharakters auf die kristallinisch-flüssige Phase.

Kristallinisch-flüssige Phasen kommen in Übereinstimmung mit der Theorie nur bei p-Verbindungen vor.

Ein schönes Beispiel für diese Beziehungen gibt die Methylbenzalamidobenzoesäure, welche nur in der Pararcihe (aus p-Tolylaldehyd) kristallinisch-flüssig ist, während die o- und m-Methylbenzalamidobenzoesäure nicht kristallinisch-flüssig sind.

Crotonaldehyd, Furfurol und Citral lieferten mit der p-Amidobenzoesäure keine kristallinisch-flüssigen Substanzen. Cuminalaminobenzoesäure wurde in Form kleinster Tropfen kristallinisch-flüssig.

B. Praktischer Teil.

Cinnamyliden-phenetidin.

$C_6H_5CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6H_4O \cdot C_2H_5$

Man erhitzt eine Mischung von 2 g Zimmtaldehyd (1 Mol.) und 2,1 g Phenetidin (1 Mol.) ca. 3 Stunden im Wasserbade bis zur Temperatur des kochenden Wassers.

Schon bei ungefähr 50° trat Wasserabspaltung ein.

Das Reaktionsprodukt presst man auf Ton ab. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet dasselbe glänzende gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 108°.

in Cnamyliden-anisidin.

$C_6H_5CH=CH\cdot CH=N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$

2 g Zimmtaldehyd (1 Mol.) und 1,9 g Anisidin (1 Mol.) wurden wie oben behandelt.

Es findet hier bereits beim Zusammenbringen der Komponenten Erwärmung und Wasserabspaltung statt.

Das Produkt bildet, aus Methylalkohol umkristallisiert, glänzende gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 120°.

p-Nitrocinnamyliden-phenetidin.

$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH=CH\cdot CH=N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$

Es wurden 0,77 g Phenetidin (1 Mol.) und 1 g p-Nitrozimmtaldehyd[1]) (1 Mol.) durch Zusammenschmelzen im Wasserbade kondensiert.

Das Rohprodukt kristallisiert aus Alkohol in rotbraunen Nadeln. Das Schmelzen zu der trüben anisotropen Flüssigkeit erfolgt bei 134°, der Übergang in die klare isotrope bei 137°.

0,1161 g Substanz gaben 0,2918 g CO_2 und 0,0593 g H_2O.

Gefunden: 68,6 % C, 5,7 % H.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3N_2$: 68,88 % C, 5,45 % H.

p-Nitrocinnamyliden-anisidin.

$NO_2\cdot C_6H_4CH=CH\cdot CH=N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$

In gleicher Weise wurden 0,7 g Anisidin (1 Mol.) und 1 g p-Nitrozimmtaldehyd (1 Mol.) kondensiert.

Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Kondensationsprodukt bräunliche Nadeln. Schmelzpunkt I: 155, II: 160°.

0,1389 g Substanz gaben 0,3457 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.

Gefunden: 67,82 % C, 5,4 % H.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3N_2$: 68,05 % C, 5,01 % H.

---

1) B. 18, 2337.

p-Nitrocinnamyliden-amidoacetophenon.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6 H_5$

Man stellt 0,5 g p-Nitrozimmtaldehyd (1 Mol.) und 0,58 g Amidoacetophenon (1 Mol.) in alkoholischer Lösung ca. 3 Stunden auf das kochende Wasserbad. Nach Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein gelber Rückstand, welcher aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln kristallisiert.

Die Verbindung sintert bei 150° und schmilzt bei 163°.

p-Nitrocinnamyliden-acetophenon.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot CO \cdot C_6 H_5$

1 g p-Nitrozimmtaldehyd (1 Mol.) wurde in absolutem Alkohol gelöst und hierzu die alkoholische Lösung von 0,7 g Acetophenon (1 Mol.) und ca. 3 ccm 50%ige Kalilauge als Kondensationsmittel gegeben.

Nach längerem Stehen wurde der schmutziggelbe Niederschlag abfiltriert, in Eisessig gelöst und daraus durch Wasser gefällt. Es resultierten gelbe Nadeln. Sinterungspunkt 154°. Schmelzpunkt 160°.

p-Nitrocinnamyliden-anilin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = CH \cdot CH \cdot N \cdot C_6 H_5$

Man kondensiert 0,6 g Aldehyd (1 Mol.) und 0,14 g Anilin (1 Mol.) in ätherischer Lösung, indem man ca. 2 Stunden unter Rückfluss kocht.

Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein rotgelber Lack, der durch Verreiben mit heissem Alkohol zu gelben Nadeln erstarrt. Sinterungspunkt 113°. Schmelzpunkt 121°.

p-Nitrocinnamyliden-p-chloranilin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 \cdot Cl$

Molekulare Mengen wurden durch Zusammenschmelzen im Wasserbade kondensiert.

Das Rohprodukt kristallisiert aus Benzol in braungelben Nadeln, die bei 130° sintern und bei 143° schmelzen.

p-Nitrocinnamyliden-p-bromanilin.

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot Br$

Je 0,2 g der Komponenten wurden wie oben zur Reaktion gebracht.

Der Rückstand kristallisiert aus Benzol in bräunlichen Nadeln. Sinterungspunkt 170°. Schmelzpunkt 176°.

p-Nitrocinnamyliden-p-nitranilin.

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

Man kondensiert molekulare Mengen der Ausgangsprodukte im Schwefelsäurebad.

Bei ca. 120° trat Wasserabspaltung ein. Die Temperatur wurde während einer Stunde auf 120—125° gehalten.

Zweimal aus Alkohol umkristallisiert, liefert das Reaktionsprodukt gelbbraune Nadeln. Schmelzpunkt 136°.

p-Nitrocinnamyliden-cumidin.

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)$

Das im Wasserbade erhaltene Kondensationsprodukt kristallisiert aus verdünntem Alkohol in orangefarbenen Nadeln. Schmelzpunkt 117—118°.

p-Nitrocinnamyliden-p-tolnidin.

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

Die Ausgangsprodukte wurden ebenfalls im Wasserbade kondensiert.

Die alkoholische Lösung des Rohproduktes lieferte beim Verdünnen mit Wasser gelbe Nadeln. Die Verbindung schmilzt bei 130° zur trüben Flüssigkeit, die sich bei 141° klärt.

0,171 g Substanz lieferte bei 21,2° und 759 mm 15,5 ccm Stickgas.

Gefunden: 10,38% N.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$: 10,53% N.

p-Nitrocinnamyliden-xylidin.

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$

Es wurden in analoger Weise 0,2 g Aldehyd und 0,14 g Xylidin kondensiert.

Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet das Reaktionsprodukt orangefarbene Nadeln. Schmelzpunkt 157° bis 158°.

Der Körper zeigt bei kleinen isolierten, unterkühlten Tropfen die anisotrope, flüssige Modifikation deutlich.

Er erstarrt sphäro-kristallinisch und zeigt zwei feste Phasen.

p-Nitrocinnamyliden-p-amidobenzoesäure.

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$

Man kondensiert molekulare Mengen in ätherischer Lösung, indem man ca. 4 Stunden unter Rückfluss kocht.

Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelber Körper, der aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln kristallisiert.

Die Verbindung färbt sich bei 190° bräunlich, sintert bei 210° und schmilzt unter Zersetzung bei 218°.

p-Nitrocinnamyliden-p-amidobenzoesäureäthylester.

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_5$

Die Kondensation des Esters mit dem Aldehyd wurde analog ausgeführt.

Der Körper, der aus Alkohol in gelben Nadeln kristallisiert, färbt sich bei 151° bräunlich, sintert bei 158° und schmilzt bei 162°.

p-Nitrocinnamyliden-p-amidobenzoesäuremethylester.

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3$

Das Kondensationsprodukt liefert, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Nadeln.

Die Verbindung färbt sich bei 180° bräunlich, sintert bei 195° und schmilzt bei 203°.

p-Nitrozimmtaldehydoxim.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = NOH$

Das Oxim wurde nach A. 253,349 dargestellt. Nach dem Schmelzen erstarrte es nicht wieder, war also auf seinen kristallinisch-flüssigen Zustand nicht zu prüfen.

p-Nitrozimmtaldehydphenylhydrazon.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6 H_5$

Man stellt das Phenylhydrazon nach Diehl-Einhorn B. 18,2337 dar.

Der Schmelzpunkt wurde zu 181° ermittelt. Die Schmelze blieb beim Unterkühlen sehr zähflüssig amorph; beim Anwärmen erstarrt sie sphäro-kristallinisch, bei weiterem Anwärmen wächst eine zweite taflige Phase in die erste hinein.

p-Nitrozimmtaldehydhydrazon.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot NH_2$

Man löst 0,37 g Hydrazinsulfat und 0,3 g Soda in wenig Wasser und setzt hierzu die alkoholische Lösung von 0,5 g Aldehyd.

Nach ungefähr fünfstündigem Stehen schieden sich gelbe Kristalle ab, die aus Chloroform umkristallisiert wurden. Die Verbindung kristallisiert in gelben Nadeln und schmilzt bei 219° unter Zersetzung.

Jene mit dem p-Nitrozimmtaldehyd kondensierten Körper wurden in analoger Weise auch mit dem p-Nitrobenzaldehyd zur Reaktion gebracht.

p-Nitrobenzal-phenetidin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 O C_2 H_5$

Gelbe glänzende Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt 123°—124°; kristallinisch-flüssig.

p-Nitrobenzal-anisidin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 \cdot O \cdot CH_3$

Gelbe glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 135°; kristallinisch flüssig.

p-Nitrobenzal-amidoacetophenon.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6 H_5$

Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 150°.

p-Nitrobenzal-anilin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_5$

Zitronengelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 89°.

Zwei feste Phasen: eine strahlig-kristallinische wird von einer tafelförmigen aufgezehrt.

p-Nitrobenzal-p-chloranilin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 Cl$

Zitronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 130°. Zwei feste Phasen.

p-Nitrobenzal-p-bromanilin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 Br$

Zitronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 163°.

p-Nitrobenzal-p-nitranilin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 \cdot NO_2$

Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 200°.

p-Nitrobenzal-cumidin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$

Orangegelbe Nadeln aus Weingeist. Schmelzpunkt 110°. Eine strahlig-kristallinische Phase wird von einer zweiten, aus tafligen Nadeln bestehend, aufgezehrt.

p-Nitrobenzal-p-toluidin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 \cdot CH_3$

Gelbe glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 125°.

Zwei feste Phasen: eine nadlige Modifikation wandelt sich in eine taflige um.

0,1652 g Substanz gaben 0,4232 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.

Gefunden: 69,87% C; 5,2 % H.

Berechnet für $C_{14} H_{12} N_2 O_2$: 69,96% C; 5,05% H.

p-Nitrobenzal-xylidin.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_3 \cdot (CH_3)_2$

Zitronengelbe Nadeln aus Weingeist. Schmelzpunkt 92°—93°.

p-Nitrobenzal-p-aminobenzoesäure.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 \cdot COOH$

Gelbe Nadeln aus Weingeist. Schmelzpunkt 280°; bei 265° tritt Sinterung ein. Kristallinisch-flüssig. Beim Anwärmen folgt eine zweite feste Phase.

0,219 g Substanz brauchten zur Neutralisation 7,5 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1096), entsprechend dem Äquivalent: 266,4.

Dasjenige obiger Formel ist 270,1.

0,1080 g Substanz gaben 0,245 g CO_2 und 0,0471 g H_2O.

Gefunden: 61,9 % C; 4,5% H.

Berechnet für $C_{14} H_{10} N_2 O_4$: 62,19% C; 3,8% H.

p-Nitrobenzal-p-aminobenzoesäureäthylester.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 \cdot COO \cdot C_2 H_5$

Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 178—180°.

p-Nitrobenzal-p-aminobenzoesäuremethylester.

$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 \cdot COO \cdot CH_3$

Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 211°.

Azoxybenzaldehyd.

$$OHC \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} O \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$$

Derselbe wurde aus dem p-Nitrobenzaldehyd nach B. 36,3469 dargestellt. Er schmolz bei 184° und war nicht kristallinisch-flüssig.

Cinnamyliden-p-aminobenzoesäure.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

Man mischt 1 g Säure mit 0,96 g Aldehyd im Reagierrohr gut durcheinander. Es fand sofort Kondensation statt.

Nach einstündigem Stehenlassen in Wasser von ca 40° wurde das Produkt auf Ton abgepresst, dann aus Benzol umkristallisiert; es resultierten gelbe Nadeln.

Die Cinnamylidenaminobenzoesäure färbt sich bei 145° bräunlich und schmilzt bei 155° zu einer dunkelbraunen, nicht wiedererstarrenden Flüssigkeit.

0,1406 g Substanz gaben 0,3952 g CO_2 und 0,0753 g H_2O.

Gefunden: 76,6 % C; 6,0 % H.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2N$: 76,45 % C; 5,57 % H.

Benzal-p-aminobenzoesäure.

$$C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

Man kondensiert 2 g Säure und 1,6 g Aldehyd durch Zusammenschmelzen im Wasserbade.

Die aus Benzol umkristallisierte Benzalaminobenzoesäure bildet weisse Blättchen. Sie ist kristallinisch-flüssig.

Schmelzpunkt I: 183°, II: 191°.

Sie zeigt zwei feste Phasen: strahlige Kristalle werden von schmalen Tafeln aufgezehrt.

0,1268 g Substanz gaben 0,3459 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
0,1562 g Substanz gaben 8,8 ccm Stickgas bei 24,6° und 758,5 mm.

Gefunden: 74,4 % C; 5,1 % H; 6,21 % N.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N$: 74,63 % C; 4,94 % H; 6,22 % N.

O, m, p-Methylbenzal-p-aminobenzoesäure.

$CH_3 \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 \cdot COOH$

Die Kondensation geschah wie oben. Sämtliche Kondensationsprodukte bilden weisse, leicht sublimierende Nadeln.

Das p-Produkt ist kristallinisch-flüssig. Es schmilzt bei 220° zur trüben anisotropen Flüssigkeit, bei 243° zur klaren isotropen. Das m-Produkt, das bei 160° sintert und bei 180° schmilzt, und das O-Produkt, welches bei 153° sintert und bei 163° schmilzt, waren nicht kristallinisch-flüssig.

Cuminal-p-aminobenzoesäure.

$(CH_3)_2 CH \cdot C_6 H_4 \cdot CH = N \cdot C_6 H_4 \cdot COOH$

Die Kondensation molekularer Mengen fand ebenfalls im Wasserbade statt. Aus Benzol resultierten gelbe Nadeln. Die Verbindung zersetzt sich beim langsamen Anheizen; hingegen war ein ziemlich scharfer Schmelzpunkt von 228° zu beobachten, falls die Substanz in das auf 228° angeheizte Schwefelsäurebad gebracht wurde.

Lebenslauf.

Am 26. März 1879 bin ich, Hermann Otto Meye, als Sohn des Gasthofsbesitzers Louis Meye und seiner Ehefrau Klara geb. Schaaf zu Mötzlich bei Halle a. S. geboren. Ich besuchte zuerst die Dorfschule zu Mötzlich, dann die städtische Oberrealschule zu Halle a. S., die ich Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen.

Ich studierte an der Universität zu Leipzig, woselbst ich auch meiner Militärpflicht genügte, den technischen Hochschulen Karlsruhe und Dresden und an der Universität zu Halle.

In Dresden bestand ich die Diplomprüfung als Chemiker, in Halle das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

in Leipziz:

v. Oettingen, Wiedeburg;

in Karlsruhe:

Bunte, Dieckhoff, Engler, Futterer, Lehmann, Lindner, Scholl;

in Dresden:

Drude, Fischer, Foerster, Fuhrmann, Hallwachs, Hempel, Kalkowsky, v. Meyer, Möhlau, Frh. v. Walther;

in Halle:

Ebbinghaus, Luedecke, Schwarz, Volhard, Vorländer.

Ihnen allen bin ich zu grossem Danke verpflichtet.